



日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日  
Date of Application:

2000年 8月23日

出願番号  
Application Number:

特願2000-252993

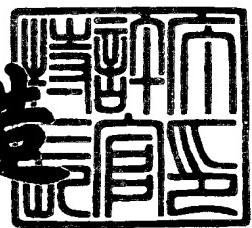
出願人  
Applicant(s):

信越石英株式会社

2001年 9月10日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3083362

【書類名】 特許願

【整理番号】 76001-P

【提出日】 平成12年 8月23日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C03C 4/00

【発明者】

【住所又は居所】 福島県郡山市田村町金屋字川久保88番地

信越石英株式会社 石英技術研究所内

【氏名】 佐藤 龍弘

【発明者】

【住所又は居所】 福島県郡山市田村町金屋字川久保88番地

信越石英株式会社 石英技術研究所内

【氏名】 吉田 宜正

【発明者】

【住所又は居所】 福島県郡山市田村町金屋字川久保88番地

信越石英株式会社 石英技術研究所内

【氏名】 藤ノ木 朗

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区西新宿1丁目22番2号

信越石英株式会社内

【氏名】 稲木 恭一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区西新宿1丁目22番2号

信越石英株式会社内

【氏名】 白井 智之

【特許出願人】

【識別番号】 000190138

【住所又は居所】 東京都新宿区西新宿1丁目22番2号

【氏名又は名称】 信越石英株式会社

【代表者】 松▲崎▼ 浩

【代理人】

【識別番号】 100080230

【住所又は居所】 東京都豊島区東池袋3丁目7番8号

若井ビル302号 石原國際特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 石原 詔二

【電話番号】 03-5951-0791

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006921

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703914

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 プラズマ耐食性に優れた石英ガラス及び石英ガラス治具並びにそれらの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属元素をドープ及び／又は表面にコートしてプラズマ耐食性を増大させた石英ガラスであり、該石英ガラス体中の泡と異物の含有量が、 $100\text{ cm}^3$ あたりの投影面積で $100\text{ mm}^2$ 未満であることを特徴とするプラズマ耐食性に優れた石英ガラス。

【請求項2】 前記金属元素の弗化物の沸点が、Siの弗化物の沸点より高温度であることを特徴とする請求項1記載のプラズマ耐食性に優れた石英ガラス。

【請求項3】 前記金属元素の濃度が $0.1\sim20\text{ wt\%}$ であることを特徴とする請求項1又は2記載のプラズマ耐食性に優れた石英ガラス。

【請求項4】 前記金属元素の濃度が、表面から深さ $5\text{ mm}$ 以内において、 $0.1\sim20\text{ wt\%}$ である請求項1に記載された石英ガラスにより作成されることを特徴とするプラズマ耐食性に優れた石英ガラス治具。

【請求項5】 ベルヌイ法で石英粉からプラズマ耐食性に優れた石英インゴットを作成する方法であり、ドープ金属元素粉或いはその化合物粉を、石英粉に混合し、加熱溶融落下させ石英インゴットを作成する際、該石英インゴット表面温度を、ドープ金属元素の酸化物の融点以上に加熱することを特徴とするプラズマ耐食性に優れた石英ガラスの製造方法。

【請求項6】 ベルヌイ法で石英粉からプラズマ耐食性に優れた石英インゴットを作成する方法であり、石英粉を加熱溶融落下させ石英インゴットを作成すると同時に、ドープ金属元素或いはその化合物を純水、酸性溶液、塩基性溶液または有機溶媒に溶解させ作成した溶液を、該石英インゴットの成長表面に連続的に滴下することを特徴とするプラズマ耐食性に優れた石英ガラスの製造方法。

【請求項7】 予め用意された多孔質SiO<sub>2</sub>体を、ドープ金属密度が( $0.1\sim10\text{ mol}$ )/ $22.4\text{ リットル}$ の範囲の雰囲気中に静置し、加熱処理することを特徴とするプラズマ耐食性に優れた石英ガラスの製造方法。

【請求項8】 前記加熱温度が、ドープ金属元素或いはその化合物の沸点、昇華点及び分解点以上であり、処理圧力が、1～10気圧の範囲であることを特徴とする請求項7記載の製造方法。

【請求項9】 全体の粒径分布が、0.01～1000μmの範囲にあり、且つ、そのうち0.01～5μmの範囲の粒子群の重量比が1～50wt%である石英ガラス粉体と、純水、酸性溶液、塩基性溶液または有機溶媒に溶解可能なドープ金属元素或いはその化合物を、純水、酸性溶液、塩基性溶液または有機溶媒中で混合溶解してスラリーを作成し、該スラリーを乾燥固化させた後に、真空中で加熱溶融することを特徴とするプラズマ耐食性に優れた石英ガラスの製造方法。

【請求項10】 ドープ金属化合物が硝酸化合物であり、溶媒が、純水であることを特徴とする請求項9記載のプラズマ耐食性に優れた石英ガラスの製造方法。

【請求項11】 純水、酸性溶液、塩基性溶液または有機溶媒に溶解可能な金属元素或いはその化合物を純水、酸性溶液、塩基性溶液または有機溶媒中で混合溶解して作成された溶液を、予め用意された石英ガラス治具表面に塗布し、その後、その表面を加熱溶融することを特徴とするプラズマ耐食性に優れた石英ガラス治具の製造方法。

【請求項12】 前記金属元素を含む溶液が、金属元素を含む有機金属化合物液或いはそれを有機溶媒に溶解して作成した溶液であることを特徴とする請求項11記載の製造方法。

【請求項13】 予め用意された石英ガラス治具が請求項5～10のいずれか1項記載の製造方法により製造されたものであることを特徴とする請求項11または12記載の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体製造に用いられかつプラズマ耐食性に優れた石英ガラス及び石英ガラス治具並びにそれらの製造方法に関する。

## 【0002】

## 【関連技術】

半導体の製造、例えば半導体ウェーハの製造においては、近年における大口径化の増大とともにエッティング工程などにおいてプラズマ反応装置を用いることによって処理効率を向上させることが行われている。例えば、半導体ウェーハのエッティング工程においては、プラズマガス、例えばフッ素(F)系プラズマガスを用いたエッティング処理が行われる。

## 【0003】

しかし、従来の石英ガラスを、例えばF系プラズマガス雰囲気中に置くと、石英ガラス表面で $\text{SiO}_2$ とF系プラズマガスが反応して、 $\text{SiF}_4$ が生成し、これは、沸点が-86°Cである為容易に昇華し、石英ガラスは多量に腐食して、減肉したり面荒れが進行し、F系プラズマガス雰囲気では、治具としての使用に適さなかった。

## 【0004】

このように、従来の石英ガラスは、半導体製造におけるプラズマ反応、特にF系プラズマガスを用いるエッティング処理に対しては耐食性、即ちプラズマ耐食性に大きな問題が生じていた。そこで、アルミニウムやアルミニウム化合物を石英ガラス部材表面に被覆してプラズマ耐食性を向上させる提案（特開平9-95771号、特開平9-95772号、特開平10-139480号）や、石英ガラスに対してアルミニウムを含有せしめることによってプラズマたたかえの耐食性を向上させたプラズマ耐食ガラスについての提案がなされている（特開平11-228172号公報）。

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明者は、石英ガラスのプラズマ耐食性をさらに向上させるべく種々研究を進めているが、その一環として、石英ガラス粉にアルミナ粉を5wt%混合したものを、真空下で加熱溶融して石英ガラスを作成し、プラズマ耐食性を調査した。すると、全くドープしていない石英ガラス部材に比べてエッティング速度が40%~50%低下した。

## 【0006】

しかし、ガラス体内部および表面部に微小泡が確認され、また特に、表面部分において、腐食部分と非腐食部分の差違が大きくなり面荒れが増大するほか、微小結晶部分が発生して、時間とともにその部分から剥がれが多発し、微小窪みの形成とともに、パーティクルの発生が増大して、ウェーハ面上に付着して、ウェーハ不良が増大するなどの問題が生じた。また、これらの泡や窪みは、エッティングを促進させる為、ドープ金属の濃度が増大しても、比較的エッティング耐食性が向上しなかった。

## 【0007】

というのも、F系プラズマガスと反応して生成するAlF<sub>3</sub>の沸点は1290°Cで、SiF<sub>4</sub>よりもはるかに高温である為、SiF<sub>4</sub>部分が多量に腐食する一方で、AlF<sub>3</sub>部分は表面における昇華が少なく、エッティング量の差違が拡大した為と推定される。また、ドープアルミニウムが局所集中していると、隣接するSiO<sub>2</sub>部分と明らかにエネルギー状態が異なる為、均衡が崩れて、その部分よりSiO<sub>2</sub>は、低エネルギーである結晶状態へ変態し易くなる。

## 【0008】

この結晶部分は、目視では微小な白い異物として確認される。表面近傍において形成された結晶部分は、熱膨張度が石英ガラスと異なる為、温度変化によって剥離しやすい。また、局所的に集中した金属元素は、単体では、沸点がSiO<sub>2</sub>より低いので、SiO<sub>2</sub>の溶融加熱時には気体となって泡を形成する。表面近傍の泡部分は、温度変化によって破裂し易い。以上述べたこれらは全て、パーティクルの発生原因となる。また、泡や凹部分は、プラズマガスの集中を受けエッティング速度が増大しやすので、ガラス全体のエッティング量も増大し、使用可能時間が減少してしまう。

## 【0009】

本発明は、上記した知見に基づいてなされたもので、半導体製造に用いられるプラズマ反応用治具材料として、プラズマ耐食性、特にF系プラズマガスに対する耐食性に優れた石英ガラス及び石英ガラス治具並びにそれらの製造方法を提供することを目的とする。

## 【0010】

## 【課題を解決するための手段】

上記課題を解決する為、本発明のプラズマ耐食性に優れた石英ガラスは、金属元素をドープ及び／又は表面にコートしてプラズマ耐食性を増大させた石英ガラスであり、該石英ガラス体中に泡と異物の含有量が $100\text{ cm}^3$ あたりの投影面積で $100\text{ mm}^2$ 未満であることを特徴とする。

## 【0011】

上記した石英ガラスの泡と異物の含有量は、 $100\text{ cm}^3$ あたりの投影面積で $100\text{ mm}^2$ 未満であると一般的な石英ガラス部材としても使用可能なレベルであり、また、プラズマエッティングの工程でパーティクルを発生することがないが、上記数値以上となると、パーティクル発生が多量となる。

## 【0012】

上記金属元素の種類は、前記した各提案に開示されたA1（アルミニウム）及びアルミニウム化合物に限られるものでは無く、ドープまたはコート金属元素の弗化物の沸点が、Siの弗化物の沸点より高温度であることが、F系プラズマガスエッティングに使用可能な条件である。例えば、Ti、Zr、Yなどの元素の他、エッティング耐食性の大きいSmなどの希土類元素も使用可能である。但し、半導体業界で望まれない金属元素の場合、エッティング耐食性が非常に優れていることが条件となる。

## 【0013】

ドープ手法の一つとして金属酸化物を石英ガラス粉に混合する場合は、加熱処理炉で溶融するかベルヌイ法で溶融するが、このときドープした金属酸化物の融点温度が $2500^\circ\text{C}$ 以上であると、金属酸化物粉の十分な溶融が現状の製造手法では困難であり、粉固まりのまま、或いは、結晶固まり状態で残留し、目視で微小な白い異物として観察されるので、酸化物の融点温度が $2500^\circ\text{C}$ 未満の金属酸化物をドープすることが好ましい。また、単一金属元素だけでなく、複数の金属元素を共ドープすることも当然有効である。

## 【0014】

前記金属元素の濃度は $0.1\sim20\text{ wt\%}$ が好適であり、 $0.1\sim10\text{ wt\%}$

がさらに好適である。金属元素濃度を変えてドープした実験の結果、金属元素の濃度が0.1wt%未満では、エッティング耐性の向上が確認されない。また、20wt%を越えると、ドープ量が多すぎて、泡と、異物発生を抑制することは、どのような手法でも困難だった。

#### 【0015】

また、プラズマガスと接触し腐食する深さが5mm以内であれば、石英ガラス治具として当初の形状と特性を保つことができるので、少なくとも表面から深さ5mm以内におけるドープ金属の濃度を0.1~20wt%として、エッティング耐性を向上させておくことは、本発明のプラズマ耐食性に優れた石英ガラスを石英ガラス治具として使用する場合の最低限必要な条件である。

#### 【0016】

本発明のプラズマ耐食性に優れた石英ガラスの製造方法の第1の態様は、酸素火炎を用いるインゴットの作成法であるベルヌイ法で、石英粉からプラズマ耐食性に優れた石英インゴットを作成する方法であり、ドープ金属元素粉或いはその化合物粉を、石英粉に混合し、加熱溶融落下させ石英インゴットを作成する際、該石英インゴット表面温度を、ドープ金属元素の酸化物の融点以上に加熱することを特徴とする。

#### 【0017】

本発明のプラズマ耐食性に優れた石英ガラスの製造方法の第2の態様は、ベルヌイ法で石英粉からプラズマ耐食性に優れた石英インゴットを作成する方法であり、石英粉を加熱溶融落下させ石英インゴットを作成すると同時に、ドープ金属元素或いはその化合物を純水、酸性溶液、塩基性溶液または有機溶媒に溶解させ作成した溶液を、該石英インゴットの成長表面に連続的に滴下することを特徴とする。

#### 【0018】

石英ガラスに金属元素或いはその化合物を粉体でドープする場合は、 $\text{SiO}_2$ 粉の中でドープ金属元素粉或いは化合物粉体が、原子または分子レベルに分解され均一に拡散され混合されるように、十分な熱エネルギーを与えながら、加熱溶融を行う必要がある。

## 【0019】

この為、金属元素のドープ時の形態は、気体または液体であることがこのましい。粉体で混合する場合は、粉体の粒度はできる限り小さいことが好ましく、特に金属元素は  $\text{SiO}_2$  ネットワーク中で酸化物として存在し集中し易いので、酸化物の融点ができるだけ低温であるものがよい。

## 【0020】

通常、製法として最も一般的な、石英粉とドープ金属元素粉を混合して、加熱炉で溶融する方法は、可能な高温度域に限界があり、2000°C以上の処理は非常に困難である。

## 【0021】

製法として、ベルヌイ法を採用する場合は、粉体に与える熱エネルギー密度を均一に且つ大きく供給できるので、より泡、異物の少ない石英ガラス体を形成することが可能である。使用した金属酸化物の融点が2500°C程度のものまでなら、形成されるインゴット表面温度をその温度付近以上に調整するなどして、金属酸化物の溶融拡散を可能とすることができる。

## 【0022】

粉体は、金属粉、酸化物、硝酸化合物、塩化物、その他の化合物を石英粉に混合する。また、粉体のかわりに、ドープ金属元素が原子または分子レベルで均一に溶解した溶液を、形成中のインゴットの成長面上に液状で滴下したり、気化ガスで、或いはキャリアガスにのせてインゴットの成長面上に吹き付けるなどするドープ手法は非常に有効である。溶液としては、金属粉を酸性或いはアルカリ性溶液に溶解させたもの、硝酸化合物を純水に溶解した溶液や、塩素化合物をエタノールなどに溶解した溶液や、有機金属化合物の溶液或いはその固体を有機溶媒に溶解して作成した溶液なども使用される。

## 【0023】

本発明のプラズマ耐食性に優れた石英ガラスの製造方法の第3の態様は、予め用意された多孔質  $\text{SiO}_2$  体を、ドープ金属密度が  $(0.1 \sim 1.0 \text{ mol}) / 2.4 \text{ リットル}$  の範囲の雰囲気中に静置し、加熱処理することを特徴とする。

## 【0024】

この本発明方法の第3の態様は、一般的には、ガス状態のドープ物質を多孔質体中に拡散ドープさせる方法としてCVD法と定義される。この本発明方法の第3の態様においては、ドープ金属の気体密度が、(0.1~10 mol) / 22.4 リットルの濃度範囲の気体中に、多孔質  $\text{SiO}_2$  体を静置し加熱処理する。十分に多孔質体中に気体が拡散するまで処理を継続した後、降温させることにより、多孔質体中に、酸化物の状態ではあるが、均一に局所集中せずに残留する。気体密度を上げることが残留する酸化物濃度を上げることになるので、加熱温度はできるだけ低く、圧力は高いほうが効果的である。この加熱温度は、ドープ金属元素或いはその化合物の沸点、昇華点及び分解点以上であり、処理圧力が、1~10気圧の範囲が好適である。

#### 【0025】

本発明のプラズマ耐食性に優れた石英ガラスの製造方法の第4の態様は、全体の粒径分布が、0.01~1000  $\mu\text{m}$  の範囲にあり、且つ、そのうち0.01~5  $\mu\text{m}$  の範囲の粒子群の重量比が1~50 wt %である石英ガラス粉体と、純水、酸性溶液、塩基性溶液または有機溶媒に溶解可能なドープ金属元素或いはその化合物を、純水、酸性溶液、塩基性溶液または有機溶媒中で混合溶解してスラリーを作成し、該スラリーを乾燥固化させた後に、真空下で加熱溶融することを特徴とする。このような製法は、一般的に、スリップキャスト法と定義される。

#### 【0026】

石英粉を純水に溶解して、そこに、金属元素の水溶液を混合してスラリーを作成し、乾燥、真空加熱で透明固体を形成する方法においては、乾燥固化させる為に石英粉の粒度分布として、5  $\mu\text{m}$  以下の粒子群を1~50 wt %の範囲で混合する必要がある。この粒子群は同じ石英粉を細かく破碎したものでもよいし、四塩化珪素を火炎加水分解して作成したヒュームドシリカを使用してもよい。

#### 【0027】

金属元素の水溶液としては、金属粉を酸性或いはアルカリ性溶液に溶解させたものや、硝酸化合物を純水に溶解したものや、塩素化合物をエタノールなどの有機溶媒に溶解したもの、有機金属化合物或いはそれを有機溶媒に溶解して作成した溶液が使用される。特に、硝酸化合物を純水に溶解した溶液を使用した場合、

得られた石英ガラス体中の泡が少なく好適である。

【0028】

本発明のプラズマ耐食性に優れた石英ガラス治具の製造方法は、純水、酸性溶液、塩基性溶液または有機溶媒に溶解可能な金属元素或いはその化合物を純水、酸性溶液、塩基性溶液または有機溶媒中で混合溶解して作成された溶液を、予め用意された石英ガラス治具表面に塗布し、その後、その表面を加熱溶融することを特徴とする。

【0029】

特に、石英ガラス治具表面の金属元素濃度を高めることに着目した場合、石英ガラス治具表面に、金属元素溶液を塗布して、その後、加熱溶融する手法が有効である。金属元素溶液は、金属元素粉を酸性或いはアルカリ性溶液に溶解させたものや、金属元素の硝酸化合物を純水に溶解したものや、金属元素の塩素化合物をエタノールなどの有機溶媒に溶解したもの、金属元素を含む有機金属化合物或いはそれを有機溶媒に溶解して作成した溶液でよく、これを、石英ガラス治具表面にたらしたり、刷毛で塗ったり、スプレーで吹きかける。なお、金属元素溶液としては、金属元素を含む有機金属化合物或いはそれを有機溶媒に溶解して作成した溶液が特に好適である。

【0030】

その後、火炎溶融、電気加熱、アーク溶融などの手法で、表面を溶融して、金属元素を焼付ける。この場合、石英ガラス治具は、既に、金属元素をドープしたものであると、全体的に金属元素の濃度は高いものであり好ましい。また、形成された高濃度に金属元素を含有した表面との適合が良く、処理後冷めてくるときに、クラックなどが入りづらい。

【0031】

上記予め用意された石英ガラス治具としては、従来公知の石英ガラス治具を用いることもできるが、上述した本発明のプラズマ耐食性に優れた石英ガラスの製造方法によって、製造されたものが好適に用いられる。

【0032】

金属元素の局所的集中を測る手段としては、EPMA(Electron Probe Micro

Analysis)で面分布を測定できるほか、その部分は、結晶性を示すので、X線回折または、偏向顕微鏡でも判断可能である。

### 【0033】

#### 【実施例】

以下に、実施例をあげて本発明をさらに具体的に説明するが、これらの実施例は例示的に示されるもので、限定的に解釈されるものでないことはいうまでもない。

### 【0034】

#### (実施例1)

石英粒子1900gとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉100gを混合し、酸水素火炎中に50g/minの速度で、1rpmで回転するターゲットインゴット上に溶融落下させ、200mmφ×50mmの石英インゴットを作成した。使用するガス条件は、H<sub>2</sub>が200リットル/min、O<sub>2</sub>が2リットル/minとした。ターゲットインゴットは、300mm×300mm×200mmHの容積中にセットされる。これ以下のガス量では、泡や異物が発生し、これ以上のガス量では、インゴットの形が崩れた。インゴット成長面の温度は、2200℃であった。

### 【0035】

作成されたインゴットのアルミニウム濃度を蛍光X線分析で測定すると、表面から0.1mmまでの平均濃度は、3.0wt%、表面から5.0~5.1mmの深さ位置の平均濃度は、2.0wt%であった。表面を除くと、形成されたインゴットの全長においての平均濃度は、ほぼ2.0wt%であった。最表面部位は、石英の昇華が進む為、濃度が高くなると思われる。

### 【0036】

また、作成されたインゴットについて、泡及び異物の含有量を測定するとともに異物の有無をX線回折によって検査し、その結果を表1に示した。異物は存在せずかつ泡及び異物の含有量は99mm<sup>2</sup>であった。

### 【0037】

さらに、後述するように、パーティクル発生量及びエッティング速度を測定し、その結果を表1に示した。パーティクル発生量は少なくかつエッティング速度は充

分に低くなっている、プラズマ耐食性に優れていることが確認できた。

#### 【0038】

##### (実施例2)

石英粒子を酸水素火炎中に 50 g / min の速度で、 1 rpm で回転するターゲットインゴットに溶融落下させると同時に、該インゴット成長表面上に、硝酸アルミニウムの 30 % 水溶液を 10 cc / min の速度で滴下させながら、 200 mm φ × 50 mm の石英インゴットを作成した。使用するガス条件は、 H<sub>2</sub> が 150 リットル / min 、 O<sub>2</sub> が 1.4 リットル / min とした。ターゲットインゴットは、 300 mm × 300 mm × 200 mm H の容積中にセットされる。

#### 【0039】

作成された石英インゴットのアルミニウム濃度を蛍光 X 線分析で測定すると、最表面部位は、 3.0% 、 5 mm 深度の部位では、 1.0% であった。最表面部位は、石英の昇華が進む為、濃度が高くなると思われる。形成されたインゴットの全長においてのアルミニウムの平均濃度はほぼ 1.5 wt % であった。また、実施例 1 と同様の項目について測定し、その結果を表 1 に示した。表 1 の結果から明らかなように、プラズマ耐食性に優れていることが確認できた。

#### 【0040】

##### (実施例3)

ドープ材として硝酸アルミニウムの代わりに硝酸酸化ジルコニウムを用いた以外は実施例 2 と同様にして石英インゴットを作成した。作成された石英インゴットのジルコニウム濃度を測定するとともに実施例 1 と同様の項目について測定し、その結果を表 1 に示した。プラズマ耐食性に優れていることが確認できた。

#### 【0041】

##### (実施例4)

ドープ材として硝酸アルミニウムの代わりに硝酸イットリウムを用いた以外は実施例 2 と同様にして石英インゴットを作成した。作成された石英インゴットのイットリウム濃度を測定するとともに実施例 1 と同様の項目について測定し、その結果を表 1 に示した。表 1 の結果から明らかなように、プラズマ耐食性に優れていることが確認できた。

## 【0042】

【表1】

実施例No.		1	2	3	4
製法	ペルメイ	ペルメイ	ペルメイ	ペルメイ	ペルメイ
金属元素化合物	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5%	純水 + 硝酸アルミ	純水 + 硝酸酸化 シルコン	純水 + 硝酸 イットリウム	
エッティング 試験前の サンプル状態	泡 異物	51 48	38 30	48 27	49 49
X線回折	異物有無	無	無	無	無
金属元素濃度(wt%)	2.0	1.5	1.9	1.8	
ハーティクル発生量(個)	11	13	11	9	
エッティング速度 (nm/min)	35	35	33	40	

## 【0043】

## (実施例5)

ドープ材として硝酸アルミニウムの代わりに硝酸サマリウムを用いた以外は実施例2と同様にして石英インゴットを作成した。作成された石英インゴットのサマリウム濃度を測定するとともにまた、実施例1と同様の項目について測定し、その結果を表2に示した。表2の結果から明らかなように、プラズマ耐食性に優れていることが確認できた。

## 【0044】

## (実施例6)

ドープ材として硝酸アルミニウムの30%水溶液の代わりにエタノールに塩化アルミニウムを30wt%溶解させたものを用いた以外は実施例2と同様にして石英インゴットを作成した。作成された石英インゴットのアルミニウム濃度を測定するとともにまた、実施例1と同様の項目について測定し、その結果を表2に示した。表2の結果から明らかなように、プラズマ耐食性に優れていることが確認できた。

## 【0045】

## (実施例7)

ドープ材として硝酸アルミニウムの30%水溶液の代わり塩酸にアルミニウムを5wt%溶解させたものを用いた以外は実施例2と同様にして石英インゴットを作成した。作成された石英インゴットのアルミニウム濃度を測定するとともに実施例1と同様の項目について測定し、その結果を表2に示した。表2の結果から明らかなように、プラズマ耐食性に優れていることが確認できた。

## 【0046】

## (実施例8)

ドープ材として硝酸アルミニウムの30%水溶液の代わりにプロパノールにA1・イソプロポキシドを30wt%溶解させたものを用いた以外は実施例2と同様にして石英インゴットを作成した。作成された石英インゴットのアルミニウム濃度を測定するとともに実施例1と同様の項目について測定し、その結果を表2に示した。表2の結果から明らかなように、プラズマ耐食性に優れていることが確認できた。

## 【0047】

## 【表2】

実施例No.		5	6	7	8
製法	ペルメイ	ペルメイ	ペルメイ	ペルメイ	ペルメイ
金属元素化合物	純水+ 硝酸 サマリウム	エタノール+ AlCl <sub>3</sub>	塩酸+ アルミニウム	プロパンノール+ Al イソプロ ポキシド*	
エッティング 試験前の サンプル状態	泡 異物	27 59	20 23	40 49	40 58
X線回折	異物有無	無	無	無	無
金属元素濃度(wt%)	1.3	2.0	2.4	1.3	
ハーティクル発生量(個)	13	15	13	10	
エッティング速度 (nm/min)	32	31	30	30	

## 【0048】

## (実施例9)

ドープ材として硝酸アルミニウムの30%水溶液の代わり珪酸エチルにアルミニウム・イソプロポキシドを30wt%溶解させたものを用いた以外は実施例

2と同様にして石英インゴットを作成した。作成された石英インゴットのアルミニウム濃度を測定するとともに実施例1と同様の項目について測定し、その結果を表3に示した。表3の結果から明らかなように、プラズマ耐食性に優れていることが確認できた。

#### 【0049】

##### (実施例10)

ストート法で作成された $500\text{ mm}\phi \times 1000\text{ mm}$ のシリカガラス母体を、塩化アルミニウム顆粒500gとともに、 $600\text{ mm}\phi \times 1200\text{ mm}$ の石英ガラス容器中にセットし、 $\text{N}_2$ 雰囲気に置換した後、ガス導入ラインを閉止し、加熱を開始し、 $400^\circ\text{C}$ に昇温し、塩化アルミの全量を昇華させて100%濃度雰囲気にした後、大気圧下で、10HR保持し、加熱を停止し、室温まで降温した後、取り出した。取り出したストートを真空炉中において、 $1800^\circ\text{C}$ に加熱し、透明ガラス化させた。

#### 【0050】

形成された石英ガラスの表面部位からは、3%のアルミニウムが検知されたが、5mm深度の部位では、2.0%であった。形成された石英ガラスのアルミニウムの平均濃度はほぼ1.1wt%であった。表面は、透明ガラス化時に、 $\text{SiO}_2$ が昇華する一方でアルミナが残留する為、高濃度にアルミニウムが検知されたと推定される。

#### 【0051】

塩化アルミの沸点は、 $180^\circ\text{C}$ であるが、処理温度が $150^\circ\text{C}$ 以下では、昇華蒸気圧が $70\text{ mmHg}$ 以下となり、雰囲気中の塩化アルミガス濃度は $0.08\text{ mol}/22.4\text{ リットル}$ 、ガラス中のも $0.01\%$ 程度であった。また $633^\circ\text{C}$ を超えると、雰囲気中のアルミニウム濃度が $0.5\text{ mol}/22.4\text{ リットル}$ となり、得られたガラス中のアルミニウム濃度も半減した。

#### 【0052】

また、実施例1と同様の項目について測定し、その結果を表3に示した。表3の結果から明らかなように、プラズマ耐食性に優れていることが確認できた。

#### 【0053】

## (実施例11)

ストート法で作成された  $500\text{ mm}\phi \times 1000\text{ mm}$  のシリカガラス母体を、塩化アルミニウム顆粒 500 g とともに、密閉高圧容器中にセットし、 $\text{N}_2$  雰囲気 に置換した後、ガス導入ラインを閉止し、加熱を開始し、 $250^\circ\text{C}$  に昇温させ、塩化アルミの全量を昇華させて  $10\text{ kg/cm}^2$  の高圧雰囲気即ち  $9\text{ m} \times 1/2$  2.4 リットルにした後、10 HR 保持し、加熱を停止し、室温まで降温した後、取り出す。

## 【0054】

取り出したストートを真空炉中において、 $1800^\circ\text{C}$  に加熱し、透明ガラス化させた。表面部位からは、6%のアルミニウムが検知されたが、5 mm 深度の部位では、3.0% であった。形成された透明ガラスのアルミニウムの平均濃度はほぼ 4.0 wt % であった。雰囲気中の塩化アルミガス濃度、ガラス中のアルミニウムの濃度及び、得られたガラス中のアルミニウム濃度については実施例10と同様であった。

## 【0055】

また、実施例1と同様の項目について測定し、その結果を表3に示した。表3の結果から明らかなように、プラズマ耐食性に優れていることが確認できた。

## 【0056】

## (実施例12)

ドープ材として塩化アルミニウム顆粒の代わりに、塩化ジルコニウム顆粒を用いかつ  $500^\circ\text{C}$  に昇温して塩化ジルコニウムの全量を昇華させたこと以外は実施例10と同様にして石英ガラスを作成した。作成された石英インゴットのジルコニウム濃度を測定するとともに実施例1と同様の項目について測定し、その結果を表3に示した。表3の結果から明らかなように、プラズマ耐食性に優れていることが確認できた。

## 【0057】

【表3】

実施例No.		9	10	11	12
製法	ペルメイ	CVD	CVD	CVD	
金属元素化合物	珪酸エチル+ Al イソフロ ホキシド*	AlCl <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub>	ZrCl <sub>4</sub>	
エッチング*	泡	28	50	38	51
試験前の サンプル状態	異物	32	60	23	44
X線回折	異物有無	無	無	無	無
金属元素濃度(wt%)		1.2	1.1	4.0	1.8
ホールティクル発生量(個)		10	16	8	15
エッチング速度 (nm/min)		40	44	22	34

## 【0058】

## (実施例13)

粒径が500μm～100μmの石英粉750gと粒径が0.01μm～4μmの熱分解シリカ粒子200gと、硝酸アルミニウム700gと純水1500gを混合し、スラリーを作成する。このスラリーを40℃の大気中で8日間乾燥させ、固体とした後、真空雰囲気において、1800℃、1HRの加熱処理を行い、100mmφ×50mmHの透明ガラスを作成した。アルミニウムの濃度はバルク全体において2.0%であった。

## 【0059】

また、実施例1と同様の項目について測定し、その結果を表4に示した。表4の結果から明らかなように、プラズマ耐食性に優れていることが確認できた。

## 【0060】

## (実施例14)

ドープ材として硝酸アルミニウムの代わりに硝酸酸化ジルコニウムを用いた以外は実施例13と同様にして石英ガラスを作成した。作成された石英インゴットのジルコニウム濃度を測定するとともに実施例1と同様の項目について測定し、その結果を表4に示した。表4の結果から明らかなように、プラズマ耐食性に優れていることが確認できた。

## 【0061】

(実施例15)

ドープ材として硝酸アルミニウムの代わりに硝酸イットリウムを用いた以外は実施例13と同様にして石英ガラスを作成した。作成された石英インゴットのイットリウム濃度を測定するとともに実施例1と同様の項目について測定し、その結果を表4に示した。表4の結果から明らかなように、プラズマ耐食性に優れていることが確認できた。

## 【0062】

(実施例16)

ドープ材として硝酸アルミニウムの代わりに硝酸サマリウムを用いた以外は実施例13と同様にして石英ガラスを作成した。作成された石英インゴットのサマリウム濃度を測定するとともに実施例1と同様の項目について測定し、その結果を表4に示した。表4の結果から明らかなように、プラズマ耐食性に優れていることが確認できた。

## 【0063】

【表4】

実施例No.		13	14	15	16
製法		スリップ°	スリップ°	スリップ°	スリップ°
金属元素化合物		純水 + 硝酸アルミ	純水 + 硝酸酸化シリコニウム	純水 + 硝酸イットリウム	純水 + 硝酸サマリウム
エッキング°	泡	48	45	44	39
試験前のサンプル状態	異物	45	30	50	22
X線回折	異物有無	無	無	無	無
金属元素濃度(wt%)		2.1	2.2	1.9	2.1
ホールティクル発生量(個)		20	12	11	10
エッキング°速度 (nm/min)		29	43	25	28

## 【0064】

(実施例17)

ドープ材として硝酸アルミニウム700gと純水1500gの代わりに塩化アルミニウム700gとエタノール1500gを用いた以外は実施例13と同様に

して石英ガラスを作成した。作成された石英インゴットのアルミニウム濃度を測定するとともに実施例1と同様の項目について測定し、その結果を表5に示した。表5の結果から明らかなように、プラズマ耐食性に優れていることが確認できた。

## 【0065】

## (実施例18)

ドープ材として硝酸アルミニウム700gと純水1500gの代わりにアルミニウムを塩酸に5wt%溶解させたものを用いた以外は実施例13と同様にして石英ガラスを作成した。作成された石英インゴットのアルミニウム濃度を測定するとともに実施例1と同様の項目について測定し、その結果を表5に示した。表5の結果から明らかなように、プラズマ耐食性に優れていることが確認できた。

## 【0066】

## (実施例19)

ドープ材として硝酸アルミニウム700gと純水1500gの代わりにA1・イソプロポキシドをプロパノールに30wt%溶解させたものを用いた以外は実施例13と同様にして石英ガラスを作成した。作成された石英インゴットのアルミニウム濃度を測定するとともに実施例1と同様の項目について測定し、その結果を表5に示した。表5の結果から明らかなように、プラズマ耐食性に優れていることが確認できた。

## 【0067】

## (実施例20)

ドープ材として硝酸アルミニウム700gと純水1500gの代わりにA1・イソプロポキシドを珪酸エチルにを30wt%溶解させたものを用いた以外は実施例13と同様にして石英ガラスを作成した。作成された石英インゴットのアルミニウム濃度を測定するとともに実施例1と同様の項目について測定し、その結果を表5に示した。表5の結果から明らかなように、プラズマ耐食性に優れていることが確認できた。

## 【0068】

【表5】

実施例No.		17	18	19	20
製法		スリップ°	スリップ°	スリップ°	スリップ°
金属元素化合物		エタノール+ AlCl <sub>3</sub>	塩酸+ アルミニウム	フロハノール + Al イソプロノ キシド°	珪酸エチル + Al イソプロノ キシド°
エッキング°	泡	50	49	39	40
試験前の サンプル状態	異物	43	47	30	43
X線回折	異物有無	無	無	無	無
金属元素濃度(wt%)		2.1	2.3	1.9	1.8
ハーティクル発生量(個)		19	17	10	10
エッキング速度 (nm/min)		39	43	35	45

## 【0069】

(実施例21)

200 mm φ × 20 mm (厚さ) の石英ガラス治具の表面上に、アルミニウムイソプロポキシドをプロパノールに溶解した溶液を滴下し、空気中の水分と加水分解させて、アルミナ膜を形成させる。この石英ガラス板の膜形成された面を、酸水素火炎によってファイアポリッシュし焼付け、且つ、滑らかな透明溶融面を形成させた。表面部位から、100 μmまでの平均アルミニウム濃度は、1.5 wt %であるが、1 mmまでの平均アルミニウム濃度は、0.5 wt %であった。形成された石英ガラス治具のアルミニウムの平均濃度はほぼ2.1 wt %であった。

## 【0070】

また、実施例1と同様の項目について測定し、その結果を表6に示した。表6の結果から明らかなように、プラズマ耐食性に優れていることが確認できた。

## 【0071】

(実施例22)

アルミニウムイソプロポキシドをプロパノールに溶解した溶液の代わりにアルミニウムイソプロポキシドを珪酸エチルに溶解したもの用いた以外は実施例21と同様にして石英ガラスを作成した。作成された石英インゴットのアルミニウ

ム濃度を測定するとともに実施例1と同様の項目について測定し、その結果を表6に示した。表6の結果から明らかなように、プラズマ耐食性に優れていることが確認できた。

#### 【0072】

##### (実施例23)

アルミニウムイソプロポキシドをプロパノールに溶解した溶液の代わりにジルコニウムイソプロポキシドをプロパノールに溶解したものを用いた以外は実施例21と同様にして石英ガラスを作成した。作成された石英インゴットのジルコニウム濃度を測定するとともに実施例1と同様の項目について測定し、その結果を表6に示した。表6の結果から明らかなように、プラズマ耐食性に優れていることが確認できた。

#### 【0073】

##### (実施例24)

アルミニウムイソプロポキシドをプロパノールに溶解した溶液の代わりにチタニウムイソプロポキシドをプロパノールに溶解したものを用いた以外は実施例21と同様にして石英ガラスを作成した。作成された石英インゴットのチタニウム濃度を測定するとともに実施例1と同様の項目について測定し、その結果を表6に示した。表6の結果から明らかなように、プラズマ耐食性に優れていることが確認できた。

#### 【0074】

【表6】

実施例No.	21	22	23	24
製法	コート	コート	コート	コート
金属元素化合物	7°ロハノール + Al イソフロ ホキシド	珪酸エチル + Al イソフロ ホキシド	7°ロハノール + Zr イソフロ ホキシド	7°ロハノール + Ti イソフロ ホキシド
エッティング <sup>*</sup> 試験前の サンプル状態	泡 異物	44 44	45 58	38 22
X線回折	異物有無	無	無	無
金属元素濃度(wt%)	2.1	2.4	1.4	1.5
ハーティクル発生量(個)	13	8	13	15
エッティング速度 (nm/min)	43	32	50	32

## 【0075】

## (実施例25)

アルミニウムイソプロポキシドをプロパノールに溶解した溶液の代わりに硝酸アルミニウムを純水に溶解したものを用いた以外は実施例21と同様にして石英ガラスを作成した。作成された石英インゴットのアルミニウム濃度を測定するとともに実施例1と同様の項目について測定し、その結果を表7に示した。表7の結果から明らかなように、プラズマ耐食性に優れていることが確認できた。

## 【0076】

## (実施例26)

アルミニウムイソプロポキシドをプロパノールに溶解した溶液の代わりにエタノールに塩化アルミニウムを30wt%溶解させたものを用いた以外は実施例21と同様にして石英ガラスを作成した。作成された石英インゴットのアルミニウム濃度を測定するとともに実施例1と同様の項目について測定し、その結果を表7に示した。表7の結果から明らかなように、プラズマ耐食性に優れていることが確認できた。

## 【0077】

## (実施例27)

アルミニウムイソプロポキシドをプロパノールに溶解した溶液の代わりに塩酸

にアルミニウムを5wt%溶解させたものを用いた以外は実施例21と同様にして石英ガラスを作成した。作成された石英インゴットのアルミニウム濃度を測定するとともに実施例1と同様の項目について測定し、その結果を表7に示した。表7の結果から明らかなように、プラズマ耐食性に優れていることが確認できた。

## 【0078】

## (実施例28)

実施例1で形成された石英ガラス体を加工して、200mmφ×25mm(厚さ)の円盤状治具を作成した。この治具の上表面に実施例21の方法で高濃度アルミニウム分布層を形成した。表面部位から、100μmまでの平均アルミニウム濃度は、15wt%であるが、1mmまでの平均アルミニウム濃度は、4.0wt%であった。作成された石英ガラス治具のアルミニウムの平均濃度はほぼ4.0wt%であった。また、実施例1と同様の項目について測定し、その結果を表7に示した。表7の結果から明らかなように、プラズマ耐食性に優れていることが確認できた。

## 【0079】

## 【表7】

実施例No.		25	26	27	28
製法		コート	コート	コート	ペルメイ +コート
金属元素化合物		純水 + 硝酸アルミ	エタノール + AlCl <sub>3</sub>	塩酸 + Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5% 7°ロハノール + Alイソ7°ロ ホキシド*
エッティング*	泡	29	39	44	46
試験前の サンプル状態	異物	44	38	27	49
X線回折	異物有無	無	無	無	無
金属元素濃度(wt%)		2.0	2.1	2.2	4.0
ハーティクル発生量(個)		13	16	17	7
エッティング*速度 (nm/min)		43	34	39	17

## 【0080】

## (比較例1)

粒径 $500\text{ }\mu\text{m} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ の石英粉 $1000\text{ g}$ を、カーボン鑄型に充填し、真空雰囲気において、 $1800^\circ\text{C}$ 、 $1\text{ HR}$ の加熱処理を行い、 $100\text{ mm}\phi \times 50\text{ mmH}$ の透明ガラスを作成した。実施例1と同様の項目について測定し、その結果を表8に示した。表8の結果から明らかなように、エッティング速度が極めて速く、プラズマ耐食性は不良であった。

## 【0081】

## (比較例2)

粒径 $500\text{ }\mu\text{m} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ の石英粉 $900\text{ g}$ とアルミナ $100\text{ g}$ を混合し、カーボン鑄型に充填し、真空雰囲気において、 $1800^\circ\text{C}$ 、 $1\text{ HR}$ の加熱処理を行い、 $100\text{ mm}\phi \times 50\text{ mmH}$ の透明ガラスを作成した。アルミニウム濃度は $2.0\text{ wt\%}$ であった。ガラス体中には、泡と異物が確認された。

## 【0082】

実施例1と同様の項目について測定し、その結果を表8に示した。表8の結果から明らかなように、泡及び異物の含有量が多く、パーティクル発生量も多く、シリコンウェーハ用治具として不適当であり、さらにエッティング速度も速く、プラズマ耐食性も不良であった。

## 【0083】

## (比較例3)

石英粒子 $690\text{ g}$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉 $310\text{ g}$ を混合し、酸水素火炎中に $50\text{ g/m in}$ の速度で、 $1\text{ rpm}$ で回転するターゲットインゴット上に溶融落下させ、 $200\text{ mm}\phi \times 500$ リットルのインゴットを作成した。使用するガス条件は、 $\text{H}_2$ が $200$ リットル/ $\text{min}$ 、 $\text{O}_2$ が $2$ リットル/ $\text{min}$ とした。ターゲットインゴットは、 $300\text{ mm} \times 300\text{ mm} \times 500\text{ mmH}$ の容積中にセットされる。泡と異物が多発したので、ガス流量を各2倍まで増大したが改善せず、これ以上のガス量では、インゴットの形が崩れた。

## 【0084】

形成されたインゴットのアルミニウム濃度を蛍光X線分析で測定すると、最表面部位は、 $15.0\%$ であり、 $5\text{ mm}$ 深度の部位では、 $13.0\%$ であった。最

表面部位は、石英の昇華が進む為、濃度が高くなると思われる。

## 【0085】

実施例1と同様の項目について測定し、その結果を表8に示した。表8の結果から明らかなように、エッティング速度は遅いものの、泡及び異物の含有量が多く、パーティクル発生量も多く、シリコンウエーハ用治具として不適当であることがわかった。

## 【0086】

【表8】

比較例No.		1	2	3
製法	真空炉	真空炉	ヘルメイ	
金属元素化合物	なし	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 31%	
エッティング*	泡	50	280	449
試験前のサンプル状態	異物	34	538	894
X線回折	異物有無	無	有	有
金属元素濃度(wt%)	0.0	2.0	13.0	
パーティクル発生量(個)	20	300	800	
エッティング*速度 (nm/min)	120	64	43	

## 【0087】

上述した各実施例と比較例における泡及び異物の含有量は次のようにして測定した。対象となる石英ガラス体より50mm×50mm×1mm(厚さ)のサンプルを切り出し、両面を鏡面に磨き、このサンプルの下面より白色光を通過させ、泡と異物の影を投影して、画像解析装置を用いて、直径0.02mm以上の泡と異物の個数を測定し、その結果から、切り出したサンプル全域の泡と異物断面積(投影面積)を算出し、そこから、100cm<sup>3</sup>当たりの断面積(投影面積)を換算し算出した。

## 【0088】

エッティング速度は次のようにして測定した。作成された透明石英ガラスから、サンプルを切り出し、30mmφ×3mm(厚さ)に加工して表面状態をファイアボリッシュして、50sec、CF<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>(20%)のプラズマガスで、3

0 mTorr、1 kW、10 HRのエッティング試験を行った。試験前後の重量変化から計算して、厚さ変化を算出し、さらに、処理時間で除してエッティング速度を算出した。

#### 【0089】

また、パーティクルの発生量については、エッティング後、試料のプラズマ照射面に同面積のSiウェーハを載せ、ウェーハの接触面の凹凸をレーザー散乱で検出し、パーティクルカウンタにて、0.3 μm以上のパーティクル個数を計測した。

#### 【0090】

各実施例、比較例において、パーティクル発生量は、50個以下の場合、Siウェーハの使用可能部分は、90%以上であり、200個を超えると、50%以下となり、収率が大幅に低下した。また、エッティング速度が、100 nm/min以上のときは、100 HR程度の使用時間で、0.6 mmのエッティング厚さとなり、部材として使用できないが、50 nm/min以下になると、使用可能時間が2倍となり効果が確認され、特に20 nm/min以下となれば、非常に経済的に効果が大きくなつた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

半導体製造に用いられるプラズマ反応用治具材料として、プラズマ耐食性、特にF系プラズマガスに対する耐食性に優れた石英ガラス及び石英ガラス治具並びにそれらの製造方法を提供する。

【解決手段】

金属元素をドープ及び／又は表面にコートしてプラズマ耐食性を増大させた石英ガラスであり、該石英ガラス体中の泡と異物の含有量が、 $100\text{ cm}^3$ あたりの投影面積で $100\text{ mm}^2$ 未満であるようにした。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000190138]

1. 変更年月日 1990年 8月 8日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都新宿区西新宿1丁目22番2号

氏 名 信越石英株式会社